第 27 卷　第 2 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.27　No.2
2015年 3 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Mar.　2015

植酸对带锈涂装环氧涂层防腐蚀性能的影响

游　仲[1,2]　张颖君[1]　邓静伟[3]　杨青松[4]　邵亚薇[1]　王艳秋[1]　孟国哲[1]

1. 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院　哈尔滨　150001;
2. 重庆市特种设备检测研究院　重庆　401121;
3. 国网江西省电力科学研究院　南昌　330077;
4. 91872 部队湛江研究室　湛江　524000

摘要: 利用电化学阻抗谱 (EIS)、附着力测试等测试手段对清漆喷砂涂层，带锈清漆涂层以及不同植酸含量的带锈涂层的干湿态附着力和耐腐蚀等性能进行了评价。结果表明，添加植酸明显改善了带锈涂装涂层的防腐蚀性能。植酸的添加提高了涂层的附着力，增强了涂层屏蔽作用。此外，植酸还具有缓蚀作用，减缓了金属界面的腐蚀。综合评定植酸添加量为3%时，带锈涂层防腐蚀性能较好。

关键词: 植酸　带锈涂装　环氧涂层　防腐蚀性能

中图分类号: TG174　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2015)02-0183-05

Effect of Phytic Acid on Corrosion Performance of Epoxy Coating on Rust Q235 Carbon Steel

YOU Zhong[1,2], ZHANG Yingjun[1], DENG Jingwei[3], YANG Qingsong[4], SHAO Yawei[1], WANG Yanqiu[1], MENG Guozhe[1]

1. College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Institute of Special Equipment Inspection of Chongqing, Chongqing 401121, China;
3. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330077, China;
4. Zhanjiang Laboratory, 91872 Unit, Zhanjiang 524000, China

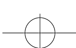
Abstract: Epoxy coatings with different additives of phytic acid were applied on rust and sand-blated Q235 carbon steels respectively. The adhesive strength and corrosion perfromance of these coatings were studied by means of adhesion measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the adhesive strength, corrosion resistance and the barrier effectiveness of the epoxy based coatings could be enhanced by the addition of phytic acid in the epoxy varnish. Moreover, phytic acid could inhibit the corrosion of the metal beneath the coating. The coating containing 3% phytic acid had the best corrosion perfromance.

Key word: phytic acid, coating with rust, epoxy coating, corrosion protection

1 前言

涂层技术是迄今为止解决钢铁材料使用过程中防腐蚀问题有效和经济的措施之一。但是涂层防腐蚀性能的发挥受到多种因素的影响，其中金属表面处理状态是重要的影响因素之一。在涂料的涂装工艺中[1]，金属表面处理有着严格的国际和国家规定。在实际工况条件下的维修保养等过程中，由于条件限制使得金属表面仍存在铁锈等污染物，这对于之后涂装的涂层性能产生很大的影响。国内关于带锈涂料的开发始于上世纪70代，传统带锈涂料分

定稿日期: 2014-04-30
作者简介: 游仲，男，1985年生，硕士
通讯作者: 邵亚薇，E-mail: shaoyawei@hrbeu.edu.cn，研究方向为材料腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.130



为转化型、稳定型和渗透型。其中大多选用磷酸和单宁酸作为锈转化剂，使活泼铁锈转化为稳定的化合物并与漆膜牢固结合，形成封闭的保护层[2]。

植酸[3]，学名为肌醇六磷酸酯。植酸分子中具有能够和金属配合的24个氧原子、12个羟基和6个磷酸基，是一种少见的可与金属络合的金属多齿螯合剂。由于植酸分子这种多齿结构，与金属络合时易形成多个螯合环，而且络合物稳定性高。植酸[4]呈酸性，可以与金属表面的锈蚀产物发生反应。此外，植酸是可从粮食作物中提取的有机磷酸化物，无毒性，安全性好[5,6]。因而在锈转化方面植酸有可能取代单宁酸或磷酸，但有关植酸对带锈涂装后涂层的耐腐蚀性能的影响及作用机理鲜有报道。

本研究主要是运用附着力、电化学阻抗技术等测试手段，研究了不同植酸含量对带锈涂装涂层的耐蚀性能的影响。

2 实验方法

为了与实际工况条件相一致，制备出不同表面处理的金属基体，参照国际标准ISO8501-1：1988《钢材施涂油漆和有关产品之前的处理》[7]中关于未涂装过的钢材和全面清除原有涂层后的钢材的锈蚀等级和除锈等级相关规定，制备了经过喷砂处理基体和经过手工除锈处理带锈基体。

实验所用的金属基体材料为Q235钢，试片尺寸为50 mm×50 mm×2 mm。喷砂基体是将Q235钢片表面经过喷砂 (石英砂粒径为Φ=0.2 mm) 除去表面氧化皮的基体；手工除锈带锈基体是将Q235钢片表面经过喷砂后，自来水浸泡2 d，生成均匀锈层后取出干燥，用铁刷除去表面浮锈后的基体。两种表面处理的底材都再经丙酮除油，无水乙醇除水处理后，置于干燥器中备用。

按量称取E44环氧树脂、溶剂 (二甲苯、正丁醇、乙醇) 及不同含量的植酸 (配方总质量的0，1%，2%，3%) 后，充分搅拌使环氧E44溶解在溶剂中，再加入固化剂聚酰胺651充分搅拌0.5 h，抽真空除去涂料中气泡，静置熟化0.5 h后，均匀地涂刷到不同表面处理钢片上和硅胶板上，25 ℃固化24 h后，60 ℃固化48 h。根据GB/T 1728-1979 (1989)《漆膜、腻子的干燥方法》中的刀片法测试涂层干燥程度，测试为实干后待用。涂层的厚度为100±10 μm。

采用S-240型扫描电镜 (SEM) 观察形貌。选取涂层厚度均匀的涂层在AutoLab电化学工作站上进行电化学阻抗谱测试。其中工作电极为涂层试样 (测试面积为9.8 cm^2)，对电极为铂电极 (尺寸为 20 mm × 20 mm)，参比电极为 Ag/AgCl (饱和KCl)。测试频率范围为10^5~10^{-2}Hz，扰动信号选用振幅为20 mV的正弦波，为减少电磁干扰，所有测试均在屏蔽箱中进行。腐蚀介质为3.5%NaCl溶液。实验所得到的数据采用ZSimpWin软件进行拟合。

采用PosiTest附着力测试仪对涂层的干态及湿态的附着力进行测试。其中湿态附着力是将待测的涂层试样置于3.5%的NaCl溶液中，在 (25±2) ℃条件下浸泡不同时间后取出进行测试。

3 实验结果

3.1 涂层截面SEM

图1为喷砂涂装与带锈涂装涂层截面的SEM像。从图1a可以看到，喷砂涂装的涂层与基体表面结合良好。带锈涂装的涂层与基体之间存在明显的缺陷 (图1b)。由于缺陷的存在，使得清漆涂装后的涂层与金属底材之间存在不良的结合，这可能是因为清漆未能充分浸润、渗透整个疏松多孔的锈层，未能使锈层粘结成连续的封闭性涂层导致的。而添加植酸的带锈涂装的涂层与金属底材之间结合比较紧密，没有空隙出现 (图1c)。

3.2 涂层电化学测试

图2为环氧清漆喷砂涂层、清漆带锈涂层及1%，2%，3%植酸添加带锈涂层在不同浸泡时间下电化学阻抗谱的Bode图。在浸泡0.5 h时 (图2a)，5种

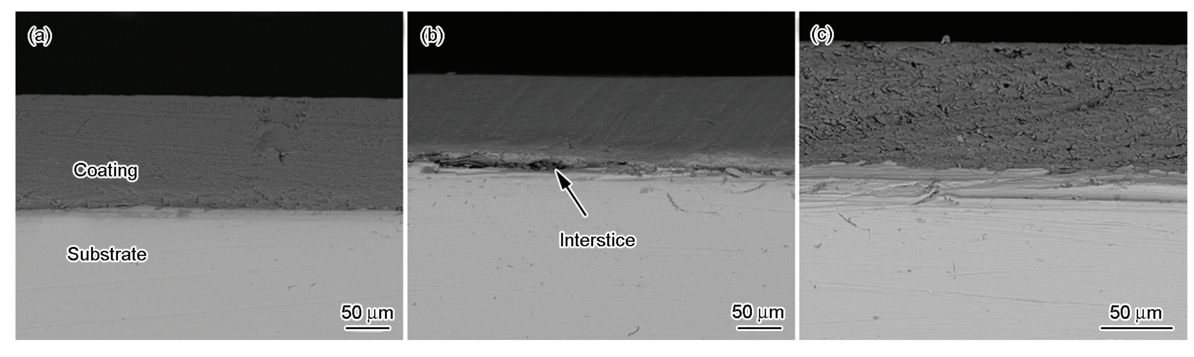
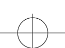


图1 喷砂涂装与带锈涂装涂层截面的SEM像

Fig.1 SEM images of cross section of the coatings: (a) varnish coating with sand blasting, (b) varnish coating with rust, (c) phytic acid coating with rust



涂层的低频区阻抗模值均在10^{11} Ω·cm²以上，说明在开始浸泡时涂层均具有很好的保护性能。

浸泡20 h时 (图2b)，5种涂层的阻抗值都有不同程度地降低。环氧清漆喷砂涂层及1%，2%，3%植酸添加带锈涂层Bode图中在低频区出现了平台，表明涂层的阻抗谱出现两个时间常数，说明此时电解质溶液都已经渗入到涂层/金属界面。而此时的清漆带锈涂装涂层已经出现了3个时间常数特征。

随着浸泡时间继续增加，涂层的阻抗值进一步降低。在浸泡220 h后 (图2c)，清漆带锈涂层的阻抗值已经降低到10^{6} Ω·cm²，此时清漆带锈涂层已经基本上失去了保护作用。

当浸泡1200 h后 (图2d)，植酸添加带锈涂层的阻抗值要高于环氧清漆带锈涂层的，而3%植酸添加带锈涂层阻抗模值要高于清漆喷砂涂装涂层，这说明植酸的加入增大了体系的阻抗值，提高了其耐蚀性能。

4 分析与讨论

4.1 植酸含量对涂层屏蔽性能的影响

EIS实验数据用ZSimpWin软件进行拟合，结合电化学阻抗谱的特点选用图3所示的等效电路。其中，R_s为溶液电阻，Q_c为涂层电容，R_c为涂层电阻，Q_{dl}为涂层与电解质溶液两相之间的双电层电容，R_t为电荷转移电阻，Q_{diff}为锈层引起的界面扩散电容，R_{diff}为锈层引起的界面扩散电阻。从图2可以看出吻合较好，说明选用的等效电路是合适的。

利用等效电路拟合阻抗谱数据中涂层电阻R_c可以最直观的评价涂层保护性能[8]。涂层电阻越大，表明涂层的屏蔽性能越好，涂层的保护性能越强；涂层电阻越小，涂层就较容易被破坏。

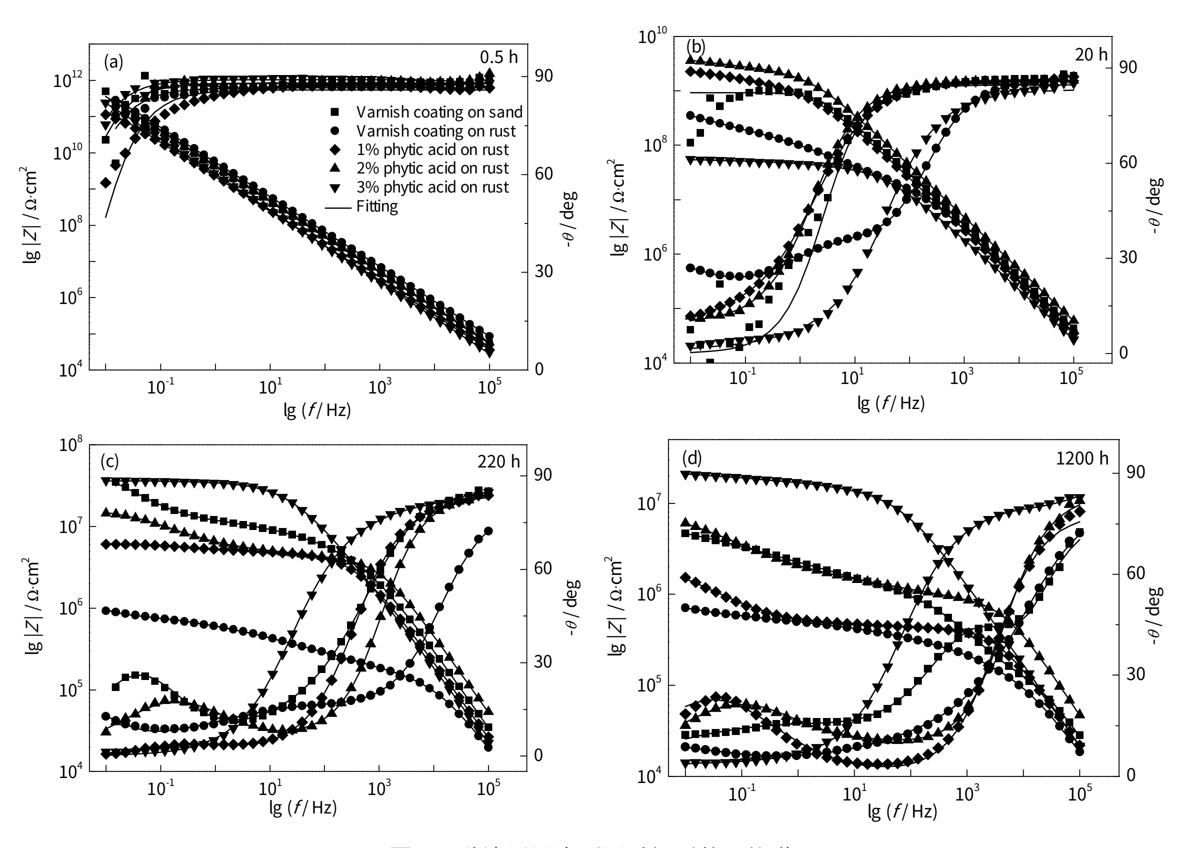


图2 几种涂层浸泡不同时间后的阻抗谱

Fig.2 Impedance plots of different coatings after immersion for 0.5 h (a), 20 h (b), 220 h (c) and 1200 h (d)

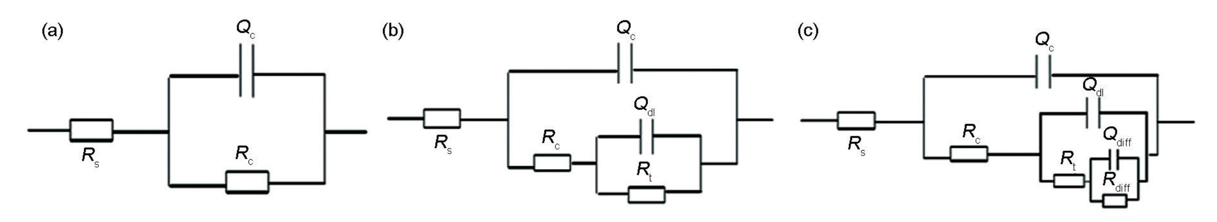


图3 浸泡不同时期的等效电路

Fig.3 Equivalent electrical circuit for initial (a), middle (b) and later (c) period of immersion

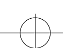


图4为不同涂层体系在3.5%NaCl溶液中涂层电阻随浸泡时间的变化曲线。在开始浸泡时，5个体系的涂层孔隙电阻值都约为10^{12} Ω·cm²，说明此时的涂层均具有较好的防护性能。随着浸泡时间的增加，电解质溶液不断渗入，涂层电阻值迅速降低。清漆带锈涂层在浸泡74 h后趋于稳定，涂层电阻值维持在1×10^5 Ω·cm²左右，此时涂层已经基本上失去了防护性能。清漆喷砂涂层在浸泡200 h后涂层电阻趋于稳定，此时可能是由于溶液逐渐渗透达到饱和；继续浸泡到700 h后涂层电阻值再一次迅速降低后稳定，这可能是由于溶液继续渗透使得清漆涂层失去保护作用。添加1%、2%、3%植酸的涂层分别在浸泡350，450和220 h后基本趋于稳定。在整个浸泡过程中，添加3%植酸涂层的涂层电阻明显高于其余4种涂层的涂层电阻。而清漆喷砂涂层虽然在浸泡前期有较高的涂层电阻，但当局部涂层破坏，涂层电阻值迅速降低，与清漆带锈涂层的涂层电阻值维持在同一水平。清漆带锈涂层的涂层电阻值在整个浸泡过程中都低于其它4种涂层的涂层电阻。以上结果表明，植酸的加入可以明显提高带锈涂装涂层的涂层电阻。

4.2 植酸含量对涂层下金属腐蚀行为的影响

电荷转移电阻R_t可以反映涂层/金属界面的电化学反应中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程这一步骤的难易程度，一般认为R_t越大，电荷转移越难发生，金属越不易发生腐蚀。

图5为通过等效电路拟合得出的不同涂层体系下金属电荷转移电阻R_t随时间的变化图。可以看到，在相同浸泡时间，添加植酸的涂层的R_t始终大于清漆带锈涂层的R_t值。对于植酸带锈涂层体系，浸泡初期R_t值随浸泡时间增加快速降低；继续延长浸泡时间，由于腐蚀产物阻塞作用和植酸缓蚀作用引起R_t值波动；浸泡后期R_t值基本保持恒定。其中3%植酸涂层在浸泡115 h后R_t值已基本达到稳定，约为1×10^7 Ω·cm²。2%植酸带锈涂层稳定后的R_t值略高于1%植酸带锈涂装的。此外，3种植酸带锈涂装涂层的R_t值都高于清漆带锈涂层的R_t值 (5.8×10^5 Ω·cm²)，说明植酸的添加有效地减缓了金属的腐蚀。清漆喷砂涂层的R_t值在浸泡的前700 h较大，但涂层一旦破坏，R_t值就会迅速下降至10^6 Ω·cm²左右，与清漆带锈涂层的R_t值相当，且不再增大。综上分析结果表明，植酸的添加有效地减缓了金属的腐蚀，在1%~3%的范围内，植酸添加量越大，涂层下的金属越不易发生腐蚀。

为了进一步研究植酸添加对涂层下金属腐蚀的影响，借鉴缓蚀剂研究方法[9,10]，对浸泡在3.5%NaCl溶液和含0.05%植酸的3.5%NaCl溶液中的Q235钢进行了EIS测试 (见图6)。

通过对EIS数据进行拟合，结果表明碳钢在3.5%NaCl溶液中的电荷转移电阻为1741 Ω·cm²，而碳钢在加入0.05%植酸的3.5%NaCl溶液中的电荷

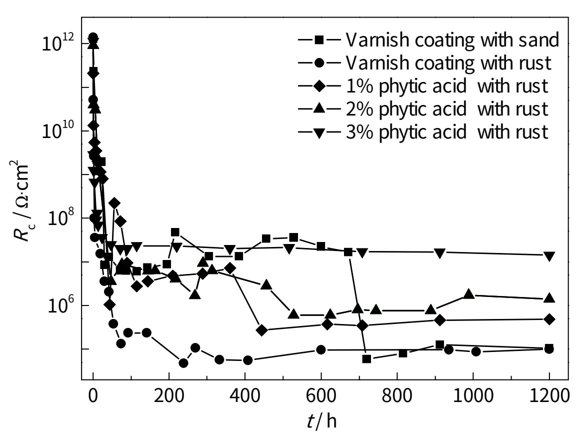


图4 涂层电阻R_c随浸泡时间的变化

Fig.4 R_c as a function of the immersion time

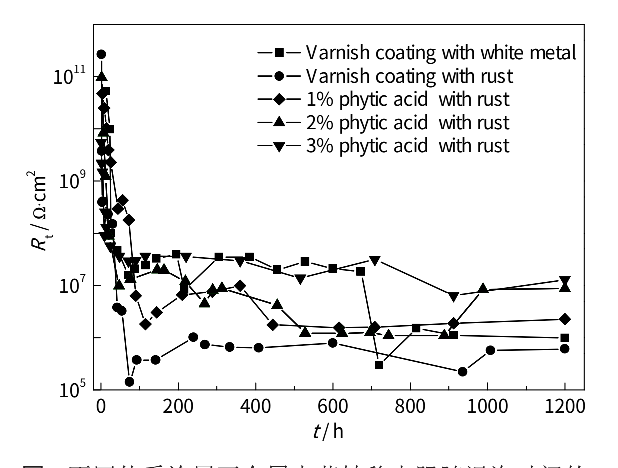


图5 不同体系涂层下金属电荷转移电阻随浸泡时间的变化

Fig.5 R_t as a function of the immersion time

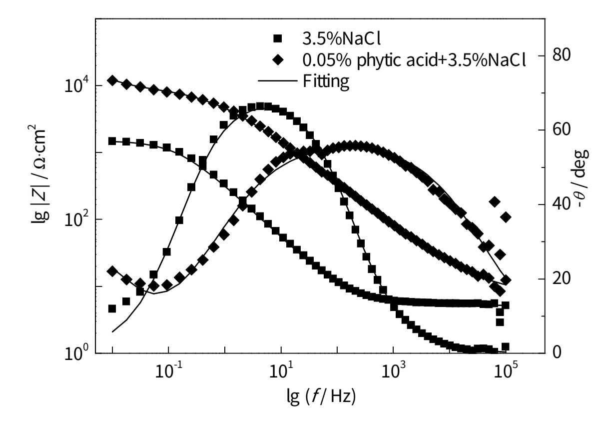
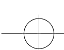


图6 Q235钢在3.5%NaCl和含0.05%植酸的3.5% NaCl溶液中的EIS谱

Fig.6 EIS plots of Q235 steel in 3.5%NaCl solution or 3.5%NaCl solution with 0.05% phytic acid



转移电阻为19205 Ω·cm²，这一结果进一步说明植酸对碳钢有明显的缓蚀作用，可减缓金属基体的腐蚀，缓蚀率约为90%左右。

图7是不同涂层浸泡1200 h后的表面腐蚀形貌照片。可以看到，清漆喷砂涂层下出现了黑色鼓泡，但与清漆带锈涂层、1%、2%植酸涂层相比，鼓泡的区域小，鼓泡的面积也要小，说明清漆喷砂涂层下金属腐蚀相比要轻。但植酸添加量为3%时，即使是在带锈的金属表面涂装，涂层的鼓泡也仅仅在局部小区域出现，说明3%植酸带锈涂层的防腐蚀性能接近清漆喷砂涂层的性能。

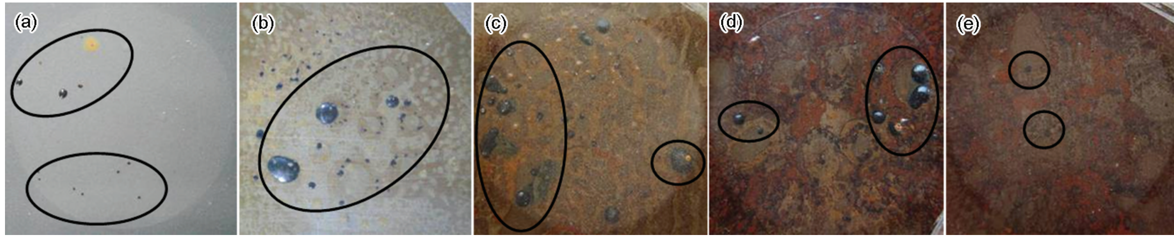


图7 不同涂装涂层浸泡1200 h时的涂层腐蚀形貌

Fig.7 Surface morphologies of different coatings after 1200 h immersion time: (a) varnish coating with sand blasting, (b) varnish coating with rust, (c) 1% phytic acid coating with rust, (d) 2% phytic acid coating with rust, (e) 3% phytic acid coating with rust

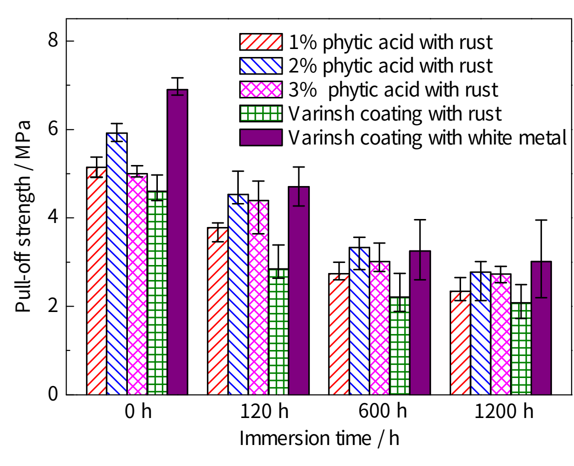


图8 不同涂装涂层附着力随浸泡时间的变化

Fig.8 Results of adhesion measurements of different coatings at different immersion time

4.3 植酸含量对涂层附着力的影响

涂层与基材之间的附着力关系到涂层的使用性能和使用寿命，好的附着力是涂层具备较好耐蚀性能的必要条件之一[11]。锈层对涂层/金属界面的附着力有较大影响，利用附着力拉开法测试技术，测得添加不同含量植酸涂层的湿态附着力随浸泡时间的变化值 (见图8)。

从图8可看出，在浸泡0 h (干态) 时，3种植酸带锈涂层的附着力都小于喷砂处理后的清漆涂层的附着力，但均高于清漆带锈涂装涂层的附着力。5种涂层的附着力都随着浸泡时间延长而逐渐降低。2%、3%植酸涂层的湿态附着力和清漆喷砂涂层的附着力相近。这可能是因为植酸在提高涂层的防护性能的同时，能与锈以及钢铁表面产生化学吸附，与金属络合形成很稳定的络合物而导致的。

5 结论

在环氧防腐涂料中添加植酸可以实现一定锈蚀程度条件下的带锈涂装。清漆带锈涂装的涂层与基体之间存在明显的缺陷，而添加植酸的带锈涂装的涂层与金属基体之间有较紧密的结合，植酸对碳钢有明显的缓蚀作用。植酸添加有利于增强涂层屏蔽作用，减缓金属的腐蚀，提高涂装后的涂层湿态附着力。在1%~3%的范围内，植酸添加量3%时，涂层的防护性能是最好的。

参考文献

[1] 吴小芳. 国内外带锈涂料的发展概况 [J]. 上海涂料, 2000, 1: 28

[2] 杨印臣. 带锈涂料及其应用 [J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(6): 262

[3] 张洪生. 无毒植酸在金属防护中的应用 [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 38

[4] 赵地顺, 刘会茹, 徐智策等. 植酸盐缓蚀剂及其机理研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(2): 334

[5] 韩秀山. 植酸的发展概况 [J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(5): 29

[6] 徐群杰, 齐航, 周小晶等. 新型绿色缓蚀剂植酸的研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 75

[7] NACE-01659. Surface preparation standards [S]. 2001

[8] 赵霞. 有机涂层失效过程的电化学阻抗谱响应特征研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007

[9] 曹楚南. 关于缓蚀剂研究的电化学方法 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990, 2(1): 1

[10] 曹楚南. 缓蚀剂研究中的电化学测量技术 [J]. 材料保护, 1990, 23(1): 40

[11] Zeno W, 威克斯, 经桴良等. 有机涂料科学和技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

